



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09J 109/00, 119/00, 11/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/23040 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. August 1996 (01.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00194 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Januar 1996 (18.01.96) (30) Prioritätsdaten: 195 02 381.1 26. Januar 1995 (26.01.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TERO-SON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORN, Peter [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 39, D-69207 Sandhausen (DE). DITTRICH, Frank [DE/DE]; von-Venningen-Strasse 14, D-74889 Sinsheim (DE). (74) Anwalt: SCHEFFLER, Ingolf; Henkel KGaA, TTP/Patentabteilung, D-40191 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, MX, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: RUBBER-BASED ADHESIVES USED ON RAW STRUCTURES (54) Bezeichnung: STRUKTURELLE ROHBAUKLEBSTOFFE AUF KAUTSCHUKBASIS (57) Abstract Single-component thermosetting structural adhesives based on liquid rubbers, which can optionally contain portions of functional groups, solid rubbers, thermoplastic polymer powders and sulphur as well as vulcanization accelerators, are suitable for assembling metal parts. Combined tension and shear resistance levels of more than 15 MPa can be attained with simultaneously high breaking elongation of more than 15 %. These adhesives are substantially free from low-molecular epoxy resins and are particularly suitable for use on raw structures in the automotive industry. (57) Zusammenfassung Einkomponentige hitzhärtende Strukturklebstoffe auf der Basis von Flüssigkautschuken, die gegebenenfalls anteilig funktionelle Gruppen enthalten können, Festkautschuken, thermoplastischen Polymerpulvern und Schwefel sowie Vulkanisationsbeschleunigern eignen sich zum Verkleben von Metallteilen. Es können Zugscherfestigkeiten von über 15 MPa bei gleichzeitiger hoher Bruchdehnung von über 15 % erhalten werden. Diese Klebstoffe sind im wesentlichen frei von niedermolekularen Epoxidharzen und eignen sich insbesondere für den Einsatz im Rohbau in der Automobilindustrie.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Strukturelle Rohbauklebstoffe auf Kautschukbasis

Die Erfindung betrifft einkomponentige hitzehärtende Zusammensetzungen auf Basis von flüssigen Kautschuken und feinteiligen pulverförmigen thermoplastischen Polymeren sowie deren Herstellung und Verwendung als Strukturklebstoffe mit einer Bruchdehnung von mehr als 15 %.

Bei den modernen Fertigungsmethoden zum Verbinden von metallischen Komponenten im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Automobilbau, werden die klassischen Befestigungsmethoden, wie Nieten, Schrauben oder Schweißen immer häufiger durch das Kleben ersetzt. Insbesondere das Punktschweißen als Quelle zukünftiger Korrosion wird dabei so weit wie möglich zurückgedrängt bzw. in Kombination mit Strukturklebstoffen angewendet. Aus diesem Grunde besteht ein verstärkter Bedarf an hochfesten Strukturklebstoffen. Aus fertigungstechnischen Gründen müssen diese Klebstoffe in der Automobilfertigung im sogenannten Rohbau eingesetzt werden, d.h., diese Klebstoffe werden im allgemeinen auf die ungereinigte Metalloberfläche appliziert. Diese Oberflächen sind häufig mit den verschiedensten Korrosionsschutz- bzw. Ziehölen beschichtet, so daß die dort eingesetzten Klebstoffe durch diese Öle nicht in ihrer Funktion beeinträchtigt werden

- 2 -

dürfen. Weiterhin müssen diese Klebstoffe vorzugsweise ohne Vorgelierung beständig gegen die diversen Wäscher-Bäder und -Anlagen sein sowie den hohen Temperaturen bis zu etwa 240° der Einbrennöfen für die Elektrotauchlackierung schadlos widerstehen und in diesem Temperaturbereich aushärten. Weiterhin müssen diese Klebstoffe gute alterungsbeständige Haftung auf den diversen verzinkten Stählen wie z.B. elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten sowie den entsprechenden thermisch nachbehandelten Verzinkungen oder verzinkten und nachträglich phosphatierten Stahlblechen haben. Strukturklebstoffe für diese Anwendungen müssen weiterhin eine Mindestfestigkeit von etwa 15 MPa haben. Aus Gründen des einfachen Arbeitsablaufes kommen nur einkomponentige Materialien in Frage, die durch Pumpen gefördert werden können und maschinell applizierbar sind.

Wegen der hohen Festigkeitsanforderungen wurden in der Vergangenheit für diese Anwendungen ganz überwiegend einkomponentige hitzehärtende Epoxyklebstoffe eingesetzt. Neben den Vorteilen einer hohen Zugfestigkeit haben die Epoxyklebstoffe jedoch eine Reihe von entscheidenden Nachteilen. Die pastösen, hitzehärtenden einkomponentigen Epoxyklebstoffe besitzen keine ausreichende Auswaschbeständigkeit in den Wäscher- und Phosphatierbädern, so daß diese Verklebungen üblicherweise durch Induktionsheizungen oder spezielle Öfen vorgeliert werden müssen. Dies bedeutet jedoch einen zusätzlichen Arbeitsschritt. Man hat dies zu umgehen versucht, indem man einkomponentige hitzehärtende Epoxyklebstoffe mit Hotmelt-Charakter entwickelt hat, diese erfordern jedoch spezielle Auftragsanlagen, da diese Klebstoffe heiß appliziert werden müssen. Ein weiterer genereller Nachteil von Epoxyklebstoffen ist ihre Tendenz unter dem Einfluß hoher Luftfeuchtigkeit Wasser aufzunehmen, was zu Korrosionserscheinungen und Schwächung der Haftung in der Klebefuge führen kann. Epoxyklebstoffe

- 3 -

zeichnen sich zwar durch eine hohe Zugfestigkeit aus, ihre Bruchdehnung ist jedoch in der Regel sehr gering, selbst die durch Kautschuk-Zusatz flexibilisierten Epoxyklebstoffe haben nur eine Bruchdehnung von unter 5%. Außerdem ist der Einsatz der Epoxyklebstoffe auf Basis von niedermolekularen Epoxyverbindungen (Molekulargewicht <700) aus arbeitshygienischen Gründen unerwünscht, da diese niedermolekularen Epoxyverbindungen bei Hautkontakt allergische bzw. sensibilisierende Reaktionen auslösen können.

Als Alternative werden seit geraumer Zeit Zusammensetzungen auf der Basis von vulkanisierbaren Kautschuken eingesetzt. Die EP-B-97394 beschreibt eine Klebstoffmischung auf der Basis eines flüssigen Polybutadienkautschukes, pulverförmigem Schwefel, organischen Beschleunigern und gegebenenfalls festem Kautschuk. B.D. Ludbrook, Int. J. Adhesion and Adhesives Vol. 4, No.4, S. 148-150, gibt an, daß derartige auf flüssigen Polybutadienen basierende Klebstoffe durch entsprechende Auswahl der Menge an Schwefel und Beschleunigern Festigkeitswerte erreichen können, die denen von flexibilisierten Epoxyklebstoffen gleichwertig sind. Während diese Formulierungen gute Härtungseigenschaften und gute Alterungsbeständigkeit haben und auch auf normalem geölten Stahlblech einigermaßen brauchbare Haftung zeigen, ist ihre Einsetzbarkeit für die diversen verzinkten Stahlbleche unbefriedigend, außerdem ist die Bruchdehnung dieser hochfesten Kautschukklebstoffe sehr gering.

Zur Verbesserung der Haftung schlägt die DE-C-3834818 vor, für den flüssigen Kautschuk OH-terminierte Polybutadiene einzusetzen. Gemäß EP-B-441244 können als funktionelles Kautschukpolymer neben hydroxyfunktionellen Homo- oder Copolymeren auch solche mit Thiol-, Amino-, Amido-, Carboxyl-, Epoxy-, Isocyanat-, Anhydrid- oder Acetoxy-Gruppen eingesetzt werden, wobei jedoch die ausgehärtete Kleb-

- 4 -

stoffmischung eine Bruchdehnung aufweist, die 15 % nicht übersteigt.

Gemäß EP-B-309903 bzw. DE-C-4027064 können den Klebstoffmischungen auf Basis von flüssigen Kautschuken polyfunktionelle Epoxyverbindungen zugesetzt werden, um die Haftung zu verbessern bzw. die Zugscherfestigkeit zu verbessern. Abgesehen davon, daß es aus den oben erwähnten Gründen unerwünscht ist, Epoxidharz-haltige Klebstoffzusammensetzungen einzusetzen, sind die in den beiden letztgenannten Schriften beschriebenen Klebstoffzusammensetzungen nicht als Strukturklebstoffe geeignet, da sie nur ein sehr niedriges Festigkeitsniveau von maximal 3 MPa erreichen.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, Kleb- und Dichtstoffe bereitzustellen, die vorzugsweise zum Verbinden von Metallteilen im Automobil-Rohbau eingesetzt werden können, und die

- auf einer Vielzahl der heute eingesetzten Metalloberflächen ohne Reinigungsvorbehandlung eine ausreichende dauerhafte Haftung haben
- als Strukturklebstoffe eingesetzt werden können, Strukturklebstoffe im Sinne dieser Erfindung sind solche Klebstoffe, die im Zugscherversuch mindestens eine Festigkeit von 15 MPa erzielen
- die Reißdehnung gemäß DIN 53504 soll > als 15 %, vorzugsweise > als 20 % sein
- die Materialien sollen einkomponentig, hitzehärtend sein und in einem Temperaturbereich von 160°C bis 240°C aushärten, dabei sollen die Festigkeitseigenschaften nicht signifikant durch die Härtungstemperatur beeinflusst werden.

Zu den Substraten, auf denen Haftung erzielt werden muß,

- 5 -

gehören neben den geölten normalen Stahlblechen insbesondere die diversen verzinkten und geölten Stahlbleche sowie Aluminium.

Gemäß B.D. Ludbrook, Loc.cit., lassen sich die Festigkeitswerte von kautschukvulkanisierten Klebstoffen durch die Menge an Schwefel und Beschleuniger signifikant erhöhen, dies geht jedoch immer zu Lasten der Reißdehnung. Es wurde jetzt überraschend gefunden, daß der Zusatz von feinteiligen Pulvern aus thermoplastischen Polymeren zu Klebstoffen auf der Basis von flüssigen Kautschuken nicht nur die Zugscherfestigkeit erhöht, sondern auch die Reißdehnung signifikant verbessert. Da die übrigen Eigenschaften, wie z.B. Alterungsbeständigkeit und Haftverhalten auf den oben genannten Substraten durch den Zusatz des thermoplastischen Polymerpulvers nicht beeinträchtigt werden, wird die Einsetzbarkeit derartiger Klebstoffe sehr viel universeller. So können erstmals auch dort Strukturklebstoffe eingesetzt werden, wo bisher aufgrund der notwendigen hohen Dehnfähigkeit nur Klebstoffe niederen Festigkeitsniveaus eingesetzt werden konnten, beispielhaft genannt seien hier Unterfütterungsklebstoffe für die Verklebung von Innen- mit Außenblechen im Automobilbau, wenn aus konstruktiven Gründen hohe Verwindungssteifigkeit gefordert ist.

Die erfindungsgemäßen Kleb-/Dichtstoffzusammensetzungen enthalten mindestens einen der folgenden Stoffe:

- einen oder mehrere Flüssigkautschuke und/oder Festkautschuke oder Elastomere
- feinteilige Pulver aus thermoplastischen Polymeren
- Vulkanisationsmittel, Vulkanisationsbeschleuniger, Katalysatoren
- Füllstoffe
- Klebrigmacher und/oder Haftvermittler

- 6 -

- Extenderöle
- Alterungsschutzmittel
- Rheologiehilfsmittel.

Flüssigkautschuke oder Elastomere können dabei aus der folgenden Gruppe der Homo- und/oder Copolymeren ausgewählt werden:

Polybutadiene, insbesondere die 1,4- und 1,2-Polybutadiene, Polybutene, Polyisobutylene, 1,4- und 3,4-Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere, Butadien-Acrylnitril-Copolymere, wobei diese Polymeren endständige und/oder (statistisch verteilte) seitenständige funktionelle Gruppen haben können. Beispiele für derartige funktionelle Gruppen sind Hydroxy-, Amino-, Carboxyl-, Carbonsäureanhydrid- oder Epoxygruppen. Das Molekulargewicht dieser Flüssigkautschuke ist typischerweise unterhalb von 20000, vorzugsweise zwischen 900 und 10000. Der Anteil an Flüssigkautschuk an der Gesamtzusammensetzung hängt dabei von der erwünschten Rheologie der ungehärteten Zusammensetzung und den erwünschten mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Zusammensetzung ab. Der Anteil an flüssigem Kautschuk oder Elastomer variiert normalerweise zwischen 5 und 50 Gew. % der Gesamtformulierung. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, vorzugsweise Mischungen von Flüssigkautschuken unterschiedlicher Molekulargewichte und unterschiedlicher Konfiguration in bezug auf die restlichen Doppelbindungen einzusetzen. Zur Erzielung optimaler Haftung auf den diversen Substraten wird in den besonders bevorzugten Formulierungen anteilig eine Flüssigkautschukkomponente mit Hydroxylgruppen bzw. Säureanhydridgruppen eingesetzt. Mindestens einer der Flüssigkautschuke sollte einen hohen Anteil an cis-1,4-Doppelbindungen, ein weiterer einen hohen Anteil an Vinyl-doppelbindungen enthalten.

- 7 -

Geeignete Festkautschuke haben im Vergleich zu den Flüssigkautschuken ein signifikant höheres Molekulargewicht ($MW=100000$ oder höher), Beispiele für geeignete Kautschuke sind Polybutadien, vorzugsweise mit einem sehr hohen Anteil an cis-, 1,4-Doppelbindungen (typischerweise über 95%), Styrolbutadienkautschuk, Butadienacrylnitrilkautschuk, synthetischer oder natürlicher Isoprenkautschuk, Butylkautschuk oder Polyurethankautschuk.

Der Zusatz von feinverteilten thermoplastischen Polymerpulvern bringt eine signifikante Verbesserung der Zugscherfestigkeit unter Beibehaltung einer sehr hohen Bruchdehnung, wie sie bisher für Strukturklebstoffe ungewöhnlich war. So lassen sich Zugscherfestigkeiten von über 15 MPa erreichen, wobei die Bruchdehnung deutlich über 15 %, sehr häufig über 20 % liegt. Die bisher üblicherweise eingesetzten hochfesten Strukturklebstoffe waren auf der Basis von Epoxidharzen, die selbst als flexibilisierte Klebstoffformulierungen nur Bruchdehnungen von unter 5 % aufweisen. Die Kombination von hohen Zugscherfestigkeitswerten gepaart mit hoher Reißdehnung wird auf den erfindungsgemäßen Zusatz von thermoplastischen Polymerpulvern zurückgeführt. Erfindungsgemäß eignen sich eine Vielzahl von thermoplastischen Polymerpulvern als Zusatz, beispielhaft genannt sei Vinylacetat, entweder als Homopolymer oder als Copolymer mit Ethylen so wie anderen Olefinen und Acrylsäurederivaten, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid-/Vinylacetat-Copolymere, Styrolcopolymere, wie sie z.B. in der DE-A-4034725 beschrieben sind, Polymethylmethacrylat sowie dessen Copolymeren mit anderen (Meth)acrylsäureestern und funktionellen Comonomeren, wie sie beispielsweise in der DE-C-2454235 beschrieben sind, oder Polyvinylacetale wie z.B. das Polyvinylbutyral. Obwohl die Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung der Polymerpulver nicht besonders kritisch zu sein scheint, sollte

- 8 -

die mittlere Teilchengröße unter 1mm, vorzugsweise unter 350µm, ganz besonders bevorzugt zwischen 100 und 20µm liegen. Ganz besonders bevorzugt werden Polyvinylacetat bzw. Copolymere auf Basis Ethylenvinylacetat (EVA). Die Menge des zugesetzten thermoplastischen Polymerpulvers richtet sich nach dem gewünschten Festigkeitsbereich, sie liegt zwischen 2 und 20 Gew.% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, ein besonders bevorzugter Bereich sind 10 bis 15%.

Da die Vernetzungs- bzw. Härtungsreaktion der Kautschukzusammensetzung einen entscheidenden Einfluß auf die Zug-scherfestigkeit und auf die Reißdehnung der ausgehärteten Klebstoff-Zusammensetzung hat, muß das Vulkanisationssystem besonders sorgfältig ausgewählt und abgestimmt werden. Es eignen sich eine Vielzahl von Vulkanisationssystemen sowohl auf der Basis von elementarem Schwefel als auch Vulkanisationssysteme ohne freien Schwefel. Zu letzterem zählen die Vulkanisationssysteme auf der Basis zu Thiuramdisulfiden, organischen Peroxiden, polyfunktio-nellen Aminen, Chinonen, p-Benzochinondioxim, p-Nitro-sobenzol und Dinitrosobenzol oder auch die Vernetzung mit (blockierten) Diisocyanaten. Ganz besonders bevorzugt sind Vulkanisationssysteme auf der Basis von elementarem Schwefel und organischen Vulkanisationsbeschleunigern sowie Zinkverbindungen. Der pulverförmige Schwefel wird dabei in Mengen von 4 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung eingesetzt, besonders bevorzugt werden Mengen zwischen 6 und 8 % eingesetzt. Als organische Beschleuniger eignen sich die Dithiocarbamate (in Form ihrer Ammonium- bzw. Metallsalze), Xanthogenate, Thiuram-Verbindungen (Monosulfide und Disulfide), Thiazol-verbindungen, Aldehyd/Aminbeschleuniger (z.B. Hexameth-ylentetramin) sowie Guanidinbeschleuniger, ganz besonders bevorzugt wird Dibenzothiazylidisulfid (MBTS). Diese orga-

- 9 -

nischen Beschleuniger werden in Mengen zwischen 2 und 8 Gew.% bezogen auf die Gesamtformulierung, bevorzugt zwischen 3 und 6 % eingesetzt. Bei den als Beschleuniger wirkenden Zinkverbindungen kann zwischen den Zinksalzen von Fettsäuren, Zinkdithiocarbamaten, basischen Zinkcarbonaten sowie insbesondere feinteiligem Zinkoxid gewählt werden. Der Gehalt an Zinkverbindungen liegt im Bereich zwischen 1 und 10 Gew.%, vorzugsweise zwischen 3 und 7 Gew.%. Zusätzlich können weitere typische Kautschukvulkanisationshilfsmittel wie z.B. Fettsäuren (z.B. Stearinsäure) in der Formulierung vorhanden sein.

Obwohl die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufgrund des Gehaltes an Flüssigkautschuk mit funktionellen Gruppen in aller Regel bereits eine sehr gute Haftung auf den zu verklebenden Substraten haben, können, falls erforderlich, Klebrigmacher und/oder Haftvermittler zugesetzt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Kohlenwasserstoffharze, Phenolharze, Terpen-Phenolharze, Resorcinharze oder deren Derivate, modifizierte oder unmodifizierte Harzsäuren bzw.-ester (Abietinsäurederivate), Polyamine, Polyaminoamide, Anhydride und Anhydrid-enthaltende Copolymere. Auch der Zusatz von Polyepoxidharzen in geringen Mengen (<1 Gew.%) kann bei manchen Substraten die Haftung verbessern. Hierfür werden dann jedoch vorzugsweise die festen Epoxidharze mit einem Molekulargewicht deutlich über 700 in feingemahlener Form eingesetzt, so daß die Formulierungen trotzdem im wesentlichen frei von Epoxyharzen sind, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht unter 700. Falls Klebrigmacher bzw. Haftvermittler eingesetzt werden, hängt deren Art und Menge von der Polymerzusammensetzung des Kleb-/ Dichtstoffes, von der gewünschten Festigkeit der gehärteten Zusammensetzung und von dem Substrat, auf welches die Zusammensetzung appliziert wird, ab. Typische klebrigmachende Harze (Tackifier) wie z.B. die Terpen-

- 10 -

phenolharze oder Harzsäurederivate, werden normalerweise in Konzentrationen zwischen 5 und 20 Gew.% verwendet, typische Haftvermittler wie Polyamine, Polyaminoamide oder Resorcinderivate werden im Bereich zwischen 0,1 und 10 Gew.% verwendet.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen frei von Weichmachern für das thermoplastische Polymer. Insbesondere sind sie frei von Phthalsäureestern. Es kann jedoch notwendig sein, die Rheologie der ungehärteten Zusammensetzung und/oder den mechanischen Eigenschaften der gehärteten Zusammensetzung durch die Zugabe von sogenannten Extenderölen, d.h. aliphatischen, aromatischen oder naphtenischen Ölen, zu beeinflussen. Vorzugsweise geschieht diese Beeinflussung jedoch durch die zweckmäßige Auswahl der niedrigmolekularen Flüssigkautschuke oder durch die Mitverwendung von niedermolekularen Polybutenen oder Polyisobutylenen. Falls Extenderöle eingesetzt werden, werden Mengen im Bereich zwischen 2 und 15 Gew.% verwendet.

Die Füllstoffe können aus einer Vielzahl von Materialien ausgewertet werden, insbesondere sind hier zu nennen Kreiden, natürliche gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, Calcium-Magnesium-Carbonate, Silicate, Schwerspat sowie Ruß. Auch blättchenförmige Füllstoffe, wie z.B. Vermiculit, Glimmer, Talk oder ähnliche Schichtsilikate, sind als Füllstoffe geeignet. Es kann ggf. zweckmäßig sein, daß zumindest ein Teil der Füllstoffe oberflächenvorbehandelt ist, insbesondere hat sich bei den verschiedenen Calciumcarbonaten bzw. Kreiden eine Beschichtung mit Stearinsäure zur Verminderung der eingetragenen Feuchtigkeit und zur Verminderung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der ausgehärteten Zusammensetzung als zweckmäßig erwiesen. Zusätzlich enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Regel zwischen 1 und 5

- 11 -

Gew. % Calciumoxid. Der Gesamtanteil an Füllstoffen in der Formulierung kann zwischen 10 und 70 Gew. % variieren, der Vorzugsbereich liegt zwischen 25 und 60 Gew. %.

Gegen den thermischen, thermooxidativen oder Ozonabbau der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können konventionelle Stabilisatoren, wie z.B. sterische gehinderte Phenole oder Aminderivate eingesetzt werden, typische Mengenbereiche für diese Stabilisatoren sind 0,1 bis 5 Gew. %.

Obwohl die Rheologie der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen normalerweise durch die Auswahl der Füllstoffe und das Mengenverhältnis der niedermolekularen Flüssigkautschuke in den gewünschten Bereich gebracht werden kann, können konventionelle Rheologiehilfsmittel wie z.B. pyrogene Kieselsäuren, Bentone oder fibrillierte oder Pulpkurzfasern im Bereich zwischen 0,1 und 7 % zugesetzt werden. Außerdem können weitere konventionelle Hilfs- und Zusatzmittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Verwendung finden.

Wie eingangs erwähnt, ist ein bevorzugtes Anwendungsfeld für die erfindungsgemäßen einkomponentigen hitzhärtenden Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzungen der Rohbau in der Automobilindustrie, so daß die Härtung der Zusammensetzungen in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 240°C in 10 bis 35 Min. stattfinden soll, vorzugsweise finden im Rohbau Temperaturen zwischen 160° und 200°C Verwendung. Ein entscheidender Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegenüber den pastösen einkomponentigen Epoxymharz-Klebstoffen gemäß Stand der Technik ist ihre sog. "Wäscherbeständigkeit" unmittelbar nach dem Auftrag der Klebstoffe, d.h., sie bedürfen keiner Vorgelierung wie die vorgenannten Epoxymharz-Klebstoffe, um in den diversen Wasch- und Phosphatierungsbädern des Rohbaus beständig zu sein. Gegenüber den Hotmelt-Epoxy-Klebstoffen haben die erfin-

- 12 -

zungsgemäßen Zusammensetzungen den Vorteil, daß sie zum Verpumpen bzw. zur Applikation nur geringfügig auf ca. 30 bis 45°C erwärmt werden müssen, außerdem ist ihr Benetzungsvermögen für kalte Substrate, auch aufgrund ihrer höheren Eigenklebrigkeit, erheblich besser als das von Epoxy-Hotmelts.

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die Auswahl keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellen soll.

Für die Zugscherfestigkeitsbestimmung wurden dabei Stahlblechstreifen aus einem Stahl 14 05, 1,5 mm dick, 25 x 100 mm mit den Klebstoffen verklebt, wobei die Überlappung 25 x 20 mm und die Schichtdicke der Verklebung 0,2 mm betrug. Die Stahlstreifen wurden dabei vorher mit ASTM-Öl Nr. 1 mit einem Belaggewicht von 3 bis 4 g/m² eingeölt. Die Reißdehnung und Reißfestigkeit wurden an einem S2 Prüfkörper gemäß DIN 53504, Schichtdicke 2 mm, durchgeführt. Für beide Zugversuche wurde eine herkömmliche Laborzugprüfmaschine verwendet, Vorschubgeschwindigkeit 50 mm/min. Die Aushärtung der Klebstoffe erfolgte dabei in einem Labor-Umluftofen, Härungszeit: 30 Min. bei 180°C.

In einem evakuierbaren Laborkneteter wurden die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Zusammensetzungen unter Vakuum so lange gemischt, bis sie homogen waren. Falls nicht anders angegeben, sind alle Teile in den Beispielen Gewichtsteile.

Tabelle 1:

	Beispiel 1	Vergl.-beispiel 1	Vergl.-beispiel 2
Polybutadien, fest (1)	5,0	5,0	5,0
Polybutadien, flüssig (2)	5,0	5,0	5,0
Polybutadien, flüssig (3)	15,0	15,0	15,0
Polybutadien, flüssig (4)	5,0	5,0	5,0
Zinkoxid, aktiv	4,0	4,0	4,0
Schwefel, Pulver	7,0	5,0	7,0
Dibenzothiazylsulfid (MBTS)	5,0	5,0	5,0
Polyvinylacetat, Pulver (5)	10,0	--	--
Calciumcarbonat	41,0	53,0	51,0
Calciumoxid	2,5	2,5	2,5
Antioxidans	0,5	0,5	0,5
Zugscherfestigkeit	18,3 MPa	8,2 MPa	14,7 MPa
Reißdehnung	26,0%	57,3%	4,96%
Reißfestigkeit	16,5 MPa	7,0 MPa	14,5 MPa

(1) cis-1,4 mind. 98%, Mooney-Viskosität 48 (ML4-100)

(2) MW ca. 1800, cis-1,4 ca. 72%

(3) MW ca. 1800, vinyl ca. 40-50%

(4) Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt, MW ca. 1700

(5) EVA-Copolymer, Tg ca. 23°C

Tabelle 2:

Beispiel 2 Beispiel 3 Beispiel 4 Vergl.-beispiel 1

Polybutadien, fest (1)	5,0	5,0	5,0	5,0
Polybutadien, flüssig (2)	5,0	5,0	5,0	5,0
Polybutadien, flüssig (3)	15,0	15,0	15,0	15,0
Polybutadien, flüssig (4)	5,0	5,0	5,0	5,0
Zinkoxid, aktiv	4,0	4,0	4,0	4,0
Schwefel, Pulver	5,0	5,0	5,0	5,0
Dibenzothiazylsulfid (MBTS)	5,0	5,0	5,0	5,0
Polyvinylchlorid (5)	10,0	--	--	--
Styrolmethacrylat (6)	--	10,0	--	--
Polymethylmethacrylat (7)	--	--	10,0	--
Calciumcarbonat	43,0	43,0	43,0	53,0
Calciumoxid	2,5	2,5	2,5	2,5
Antioxidans	0,5	0,5	0,5	0,5
Zugscherfestigkeit	9,4 MPa	9,8 MPa	11,9 MPa	8,2 MPa
Reißdehnung	46,7%	34,1%	29,5%	57,3%
Reißfestigkeit	8,2 MPa	7,0 MPa	9,9 MPa	7,0 MPa

(1) cis-1,4-mind 98%, Mooney-Viskosität 48 (ML4-100)

(2) MW ca. 1800, cis-1,4 ca. 72%

(3) MW ca. 1800, vinyl ca. 40-50%

(4) Polybutadien-Maleinsäureanhydrid-Addukt, MW ca. 1700

(5) Emulsions-PVC, K-Wert 70

(6) Styrol-Copolymerisat gemäß DE-A-4034725, 7.5% Methacrylsäure

(7) PMMA mit einpolymerisiertem Vinylimidazol

- 15 -

Im Zugscherfestigkeitsversuch wurde bei allen Prüfkörpern kohäsiver Bruch beobachtet.

Für das Haftverhalten auf verzinkten Stählen standen nur die in der Automobilindustrie üblicherweise verwendeten Blechstärken von 0,8 mm zur Verfügung. Hochfeste Struktur-Klebstoffe der vorliegenden Beispiele kommen aber bereits in den Festigkeitsbereich dieser dünnen Stahlbleche, so daß das Haftverhalten auf diesen Substraten nur durch einen qualitativen Schältest beurteilt werden konnte.

Die Stahlbleche wurden dabei analog mit ASTM-Öl Nr. 1 eingeölt, mit dem Klebstoff beschichtet, wie oben beschrieben eingebrannt und anschließend in einem manuellen Schälversuch beurteilt. Die folgenden Substrate wurden geprüft: Elektrolytisch verzinkt, feuerverzinkt, verzinkt und phosphatiert, sowie thermisch nachbehandelte Verzinkungen (galvannealed). In allen Fällen wurde kohäsives Bruchverhalten beobachtet.

Wie aus einem Vergleich des Vergleichsbeispiels 1 mit dem Vergleichsbeispiel 2 ersichtlich ist, läßt sich die Zugscherfestigkeit bzw. Reißfestigkeit der kautschukbasierenden Klebstoffe gemäß Stand der Technik alleine durch einen höheren Gehalt an Schwefel signifikant erhöhen, die Reißdehnung erniedrigt sich jedoch drastisch. Bei der erfindungsgemäßen Zugabe von Polyvinylacetat-Copolymer (Beispiel 1) wird die Zugscherfestigkeit noch einmal signifikant erhöht, gleichzeitig bleibt die Reißdehnung jedoch auf einem hohen Niveau (26%) erhalten. Wie ein Vergleich des Vergleichsbeispiels 1 (ohne Thermoplast-zusatz) mit den Beispielen 2 bis 4 zeigt, läßt sich durch diesen Zusatz auch bei niedrigem Gehalt an Schwefel durch den Zusatz der verschiedensten Thermoplast-Pulver die Zugscherfestigkeit signifikant erhöhen, wobei die Reißdehnung sich nur geringfügig erniedrigt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1.) Einkomponentige hitzehärtende Zusammensetzung auf Basis von flüssigen Kautschuken, dadurch gekennzeichnet, daß sie feinteilige Pulver aus thermoplastischen Polymeren enthält und im ausgehärteten Zustand eine Bruchdehnung von mehr als 15% hat.
- 2.) Hitzehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich mindestens einen Festkautschuk in einer Menge von 1.5 bis 9 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthält.
- 3.) Hitzehärtende Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen frei von Epoxidharzen ist.
- 4.) Hitzehärtende Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Härtung ein Vulkanisationssystem aus Schwefel, organischen Vulkanisationsbeschleunigern und Zinkverbindungen verwendet wird.
- 5.) Hitzehärtende Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Vulkanisationssystem aus 4 Gew.% bis 15 Gew.%, vorzugsweise 5 Gew.% bis 10 Gew.% pulverförmigem Schwefel, 2 Gew.% bis 8 Gew.%, vorzugsweise 3 Gew.% bis 6 Gew.% organischem Beschleuniger und 1 Gew.% bis 8 Gew.%, vorzugsweise 2 Gew.% bis 6 Gew.% Zinkverbindungen, vorzugsweise Zinkoxid besteht, wobei die Gew.% auf die Gesamtzusammensetzung bezogen sind.

- 17 -

- 6.) Hitzehärtende Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymerpulver ein Vinylacetat- Homo- oder Copolymer, ein Ethylenvinylacetat-Copolymer, ein Vinylchlorid- Homo- oder Copolymer, ein Styrol-Homo- oder Copolymer, ein (Meth)acrylat- Homo- oder Copolymer oder ein Polyvinylbutyral oder eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Polymeren ist und eine mittlere Korngröße von unter 1mm, vorzugsweise unter 350 µm, ganz besonders bevorzugt unter 100µm hat.
- 7.) Hitzehärtende Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung frei von Weichmachern für das oder die thermoplastische(n) Polymer(en) ist.
- 8.) Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Füllstoffe, Rheologiehilfsmittel, Extenderöle, Haftvermittler und/oder Alterungsschutzmittel enthält.
- 9.) Herstellung der heißhärtenden, reaktiven Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche durch Mischen der Komponenten unter hoher Scherung.
- 10.) Verwendung von Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche als einkomponentigen hitzehärtenden Strukturklebstoff.
- 11.) Verwendung nach Anspruch 10 für den Rohbau in der Automobilherstellung.

- 18 -

- 12.) Verfahren zum Verbinden von Metallteilen und/oder Abdichten von Fugen zwischen Metallteilen, dadurch gekennzeichnet, daß
- zumindest eine Oberfläche eines Teils mit den Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche beschichtet wird,
 - die zu verbindenden Teile zusammengefügt werden,
 - und die gefügten Teile, ggf. unter mechanischer Fixierung, erhitzt werden, um die reaktive Zusammensetzung auszuhärten.
- 13.) Verfahren zum Beschichten von Bauteilen durch Aufsprühen oder Extrudieren von Zusammensetzungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 auf die Oberfläche des Teils und Erhitzen des beschichteten Teils zum Aushärten der Zusammensetzung.
- 14.) Verfahren zum Beschichten, Kleben und/oder Abdichten von Bauteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine extrudierte Folie, eine extrudierte Schnur oder ein extrudiertes Band, hergestellt aus einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, auf mindestens ein Bauteil aufgelegt wird, die Teile ggf. zusammengefügt werden und anschließend erhitzt werden, um die Zusammensetzung auszuhärten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09J109/00 C09J119/00 C09J11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 524 058 (BOSTIK LTD ;BOSTIK GMBH (DE); BOSTIK FRANCE (FR); BOSTIK AB (SE)) 20 January 1993 see page 2, line 28 - page 3, line 30 ---	1-14
A	US,A,4 900 771 (GERACE MICHAEL J ET AL) 13 February 1990 see column 2, line 9 - line 37 see column 2, line 50 - column 3, line 7 ---	1-14
A	EP,A,0 441 244 (PPG INDUSTRIES INC) 14 August 1991 cited in the application see page 2, line 39 - page 5, line 4 -----	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 1996

Date of mailing of the international search report

29.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No
PCT/EP 96/00194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0524058	20-01-93	DE-A-	4122849	14-01-93
		AT-T-	131852	15-01-96
		AU-B-	1958192	14-01-93
		CA-A-	2073664	11-01-93
		DE-D-	69206906	01-02-96
		JP-A-	5194922	03-08-93
		US-A-	5356994	18-10-94

US-A-4900771	13-02-90	EP-A-	0442178	21-08-91
		US-A-	5039768	13-08-91

EP-A-0441244	14-08-91	AT-T-	105853	15-06-94
		CA-A-	2035536	06-08-91
		DE-D-	69101980	23-06-94
		DE-T-	69101980	22-12-94
		ES-T-	2056502	01-10-94
		JP-A-	4213379	04-08-92
		JP-B-	8026291	13-03-96
		US-A-	5256738	26-10-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen
PCT/EP 96/00194

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09J109/00 C09J119/00 C09J11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 524 058 (BOSTIK LTD ;BOSTIK GMBH (DE); BOSTIK FRANCE (FR); BOSTIK AB (SE)) 20.Januar 1993 siehe Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 30 ---	1-14
A	US,A,4 900 771 (GERACE MICHAEL J ET AL) 13.Februar 1990 siehe Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 37 siehe Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 3, Zeile 7 ---	1-14
A	EP,A,0 441 244 (PPG INDUSTRIES INC) 14.August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 39 - Seite 5, Zeile 4 -----	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3.April 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29.04.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schmidt, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler
Klassifizierung
PCT/EP 96/00194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0524058	20-01-93	DE-A- 4122849	14-01-93
		AT-T- 131852	15-01-96
		AU-B- 1958192	14-01-93
		CA-A- 2073664	11-01-93
		DE-D- 69206906	01-02-96
		JP-A- 5194922	03-08-93
		US-A- 5356994	18-10-94

US-A-4900771	13-02-90	EP-A- 0442178	21-08-91
		US-A- 5039768	13-08-91

EP-A-0441244	14-08-91	AT-T- 105853	15-06-94
		CA-A- 2035536	06-08-91
		DE-D- 69101980	23-06-94
		DE-T- 69101980	22-12-94
		ES-T- 2056502	01-10-94
		JP-A- 4213379	04-08-92
		JP-B- 8026291	13-03-96
US-A- 5256738	26-10-93		
